



TITLE:

Synthesis and Properties of P-Stereogenic Cyclic Phosphines(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kato, Ryosuke

CITATION:

Kato, Ryosuke. Synthesis and Properties of P-Stereogenic Cyclic Phosphines. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19744>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	加藤 亮祐
論文題目	Synthesis and Properties of P-Stereogenic Cyclic Phosphines （不斉リン原子を有する光学活性環状ホスフィンの合成と性質）		
（論文内容の要旨）			
<p>本博士学位論文は、環骨格に不斉リン原子を有する光学活性環状ホスフィンの合成と、合成した化合物の構造、遷移金属やアルカリ金属イオンに対する錯形成挙動、不斉リン原子の織り成す不斉環境に関して結果をまとめたものであり、全 8 章からなっている。不斉リン原子は金属に直接配位する点に不斉を有することから、金属への直接的なキラル伝達を可能とし、リン原子の置換基による電子密度の調整が容易であるため不斉反応触媒の配位子として活用されてきた。またビスホスフィンは金属配位の際、リン原子まわりのコンホメーションに劇的な変化を伴うため、金属配位をトリガーとする高次構造制御等、構造有機化学の観点からも興味深い。しかしながら不斉リン化合物の合成の困難さや煩雑さのため、そのような研究は遅々として進まず、未知な部分が多い。一方クラウンエーテルを代表例とする環状化合物はその内部空間に種々の化合物を取り込むことができる。環骨格に不斉ヘテロ原子を導入することで、ゲスト分子と直接相互作用する点にキラリティーを付与することができるため、そのホスト-ゲスト挙動に興味を持たれる。</p> <p>本博士学位論文では、まず環骨格に不斉リン原子を効率的に導入する手法を開発し、種々の骨格を有する光学活性環状ホスフィンの合成と、その構造や錯形成挙動を評価している。特に不斉リン原子を 2 つ有するクラウンエーテル誘導体、光学活性ジホスファクラウンに関して、アルカリ金属イオンやキラルアンモニウムイオンといったカチオン性分子とのホスト-ゲスト挙動を詳細に報告している。また不斉リン原子を 4 つ有する大環状化合物に関して、合成および構造解析、物性評価を行っている。</p> <p>第 1 章では、二級ビスホスフィンボランのリチオ化体と両末端にトシル基を有するエチレングリコール誘導体との反応により、クラウンエーテル上の 2 つの酸素原子を不斉リン原子で置換した光学活性ジホスファクラウンを合成し、遷移金属との錯形成能を評価した。本合成法では、出発物質としてジメチルホスフィンボラン、キラルソースとして (-)-スパルテインを用いて、(S,S)および(R,R)両エナンチオマーを鏡像体過剰率 99%以上で作り分けることに成功している。また環化反応時に用いる求電子剤を変えるだけで種々の環サイズを有するジホスファクラウンを得ることができる。ホスフィンの孤立電子対を保護しているボランを除去した後、ジクロロ白金に配位させたところ、ビスホスフィンが環の外側で白金にキレート配位していることが結晶構造解析により明らかになった。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で示した合成法を応用し、環骨格に不斉リン原子を 4 つ有する光学活性テトラホスファクラウンの合成および構造解析を行った。18-テトラホスファクラウン-6 は二級ビスホスフィンボランと求電子剤の 1 ステップ反応で、ジベンゾ-24-テトラホスファクラウン-8 は多段階反応により、それぞれ合成され、いずれも単結晶 X 線構造解析によって、目的とする骨格の形成が確認された。</p> <p>第 3 章では、ジホスファクラウンと通常のクラウンエーテルとのアルカリ金属イオンに対するホスト-ゲスト挙動を比較・検討した。ベンゾ-18-ジホスファクラウン-6 の選択性は $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ なのに対し、同じ 18 員環であるベンゾ-18-クラウン</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	加藤 亮祐
<p>ー6は$K > Na > Li$の選択性を有する。これは不斉リン原子周りの立体障害と、リン原子と酸素原子のアルカリ金属イオンに対する親和性の違いによるものであると推測される。また12員環から21員環のジホスファクラウンを合成し、それぞれアルカリ金属イオンに対する選択性を調べると環サイズによってその選択性が変化することが確認された。</p> <p>第4章では、ジホスファクラウンに種々の芳香環を導入し、その構造解析を詳細に行った。特にピリジン環を有するジホスファクラウンは、キラルアンモニウム塩やキラルカルボン酸を加えたとき、エナンチオマー間でNMRに異なる挙動が観測されたことから不斉認識能の存在が明らかになった。</p> <p>第5章では、メタフェニレン骨格を有するホスファクラウンを合成し、その錯形成挙動を検討した。オルトフェニレン骨格を有するホスファクラウンは遷移金属に対して環外で配位し、アルカリ金属イオンを包接することができるのに対し、メタフェニレン含有ホスファクラウンでは遷移金属への配位を観測することができたが、アルカリ金属イオンの包接は観測されなかった。これはメタフェニレン骨格の導入により、酸素原子がアルカリ金属イオンの包接に不利な配置となったためと考えられる。このように環骨格の選択によって、ホスファクラウンの錯形成挙動が大きく異なっていることが確認できた。</p> <p>第6章では、ホスファクラウンに種々のヘテロ芳香環を導入し、不斉リン原子・酸素原子・窒素原子を環骨格に有する混合ドナー配位子を合成した。例えば不斉リン原子を4つ、ピリジン環を2つ有するテトラホスファクラウンは結晶状態において高い平面性を有し、遷移金属に対する高い配位能を有することが期待される。</p> <p>第7章では、剛直な構造を有する求電子剤とビスホスフィンボランとの2:2環化縮合反応により、環骨格に不斉リン原子を4つ有する環状化合物の合成検討を行った。1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンのトシラートエステルのように互いに離れた位置に脱離基を有する求電子剤を用いた場合、1:1環化縮合が抑えられ、2:2環化縮合が進行することが確認された。</p> <p>第8章では、第7章で得られた知見を基に、ビフェニルやトラン、9,10-ジフェニルアントラセンといった共役系ユニットを有する大環状化合物の合成を行い、結晶構造解析や円二色性(CD)スペクトルによるキラル誘起挙動を評価した。結晶構造解析により分子内に存在する2つの共役リンカーは互いに捩れた構造をとっていることが確認された。またCDスペクトルでは共役リンカーの$\pi-\pi^*$遷移に由来する吸収帯に明確なコットン効果が観測され、不斉リン原子由来のキラリティーがエチレンオキシ鎖を介して共役リンカーへ誘起されていることが確認された。環を形成することで骨格が剛直になり、分子全体にキラリティーが誘起されたものと考えられる。環全体に誘起されたキラリティーを利用したホスト分子としての応用が期待される。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士論文は、環骨格に不斉リン原子を有する光学活性環状ホスフィンの合成とその構造・錯形成挙動に関して結果をまとめたものである。二級ビスホスフィンボランの高い反応性と環化効率、様々な誘導体への変換といった高い汎用性を基軸に、種々の環状ホスフィン进行合成し、不斉リン原子が分子に与える影響について検討している。本研究により得られた結果の概要は以下のとおりである。

1. 第1章・第2章では、二級ビスホスフィンボランと各種求電子剤の反応によってクラウンエーテル上の複数の酸素原子を不斉リン原子で置換した光学活性ジホスファクラウンおよびテトラホスファクラウンの合成法の開発に成功している。本手法は、同じ出発物質を用いてのエナンチオマーの作り分け、種々の環サイズの導入を可能としている。また、ビスホスフィンユニットによる遷移金属への環の外側での配位が確認された。
2. 第3章・第4章にまとめられているジホスファクラウンのホスト・ゲスト挙動に関しての研究では、通常のクラウンエーテル同様、環サイズに依存したアルカリ金属イオンに対する選択的包接挙動および不斉リン原子由来のキラリティーを反映したキラルアンモニウム塩・カルボン酸に対する不斉認識挙動が明らかとなった。一方、不斉リン原子の立体障害や、酸素原子とリン原子のアルカリ金属イオンに対する親和性の違いから、ジホスファクラウンが通常のクラウンエーテルとは異なるゲスト選択性を有することを見出した。
3. 第5章・第6章では種々の環骨格を有する光学活性環状ホスフィンの合成と構造および配位挙動について論じている。環骨格をわずかに変えることにより、ホスファクラウンの各種金属への配位能が大きく変化することが明らかとなった。
4. 第7章・第8章では、二級ビスホスフィンボランと剛直な構造を有する求電子剤との2:2環化縮合反応により生じた大環状ホスフィンの構造と光学特性について纏められている。得られた化合物は不斉リン原子のキラリティーを反映して、結晶状態において捩れた箱型構造を有しており、希薄溶液状態ではエチレンオキシ鎖を介した共役リンカーへのキラル誘起挙動が確認された。

本論文は、不斉リン原子を有する種々の環状ホスフィンの合成法及び、得られた化合物の構造・性質について検討・評価しており、学術上、有意義な知見を多く含んでいる。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。